

POLYMERIZABLE ADAMANTANE DERIVATIVE AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP11035522

Publication

date: 1999-02-09

Inventor(s): ISHII YASUTAKA; NAKANO TATSUYA; HIRAI NARIHISA

Applicant(s): DAICEL CHEM IND LTD;; ISHII YASUTAKA

Requested

Patent: JP11035522

Application

Number: JP19980106364 19980416

Priority Number

(s):

IPC Classification: C07C69/54; B01J23/10; B01J27/08; B01J31/02; B01J31/02; B01J31/22; B01J31/26; C07C67/03; C07C69/757; C07C201/08; C07C205/18; C07C231/12; C07C233/23; C08F20/00; C08F38/00

EC

Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject compound in high yield restrained from immixing a halogenous compound therein by subjecting a specific adamantane derivative and compound with a polymerizable unsaturated bond to esterification reaction or amidation reaction in the presence of a catalyst formed of a compound of a group III element in the periodic table.

SOLUTION: This objective compound shown by formula II (R<1> to R<4> are each a polymerizable unsaturated group; X is a combination group; and (n) is 0 or 1) is obtained by subjecting an adamantane derivative shown by formula I (R<1a> to R<4a> are each an amino group, etc.) and compound (e.g. aryl chloride) selected from the group consisting of an alcohol (e.g. aryl alcohol) with a polymerizable unsaturated bond, carboxylic acid (e.g. fumaric acid), amine (e.g. aryl amine), and the reactive derivative thereof to esterification reaction or amidation reaction in the presence of a catalyst (e.g. halide of samarium) formed of a compound of a group III element in the periodic table.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-35522

(43)公開日 平成11年(1999)2月9日

(51)Int.Cl.⁶

C 07 C 69/54

B 01 J 23/10

27/08

31/02

識別記号

102

103

F I

C 07 C 69/54

B

B 01 J 23/10

Z

27/08

Z

31/02

102Z

103Z

審査請求 未請求 請求項の数16 OL (全29頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平10-106364

(22)出願日

平成10年(1998)4月16日

(31)優先権主張番号 特願平9-133657

(32)優先日 平9(1997)5月23日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社
大阪府堺市鉄砲町1番地

(71)出願人 594144348

石井 康敬
大阪府高槻市別所本町19-21

(72)発明者 石井 康敬

大阪府高槻市別所本町19-21

(72)発明者 中野 達也

兵庫県姫路市新在家中の町6-20

(72)発明者 平井 成尚

兵庫県姫路市網干区新在家940

(74)代理人 弁理士 鍾田 充生

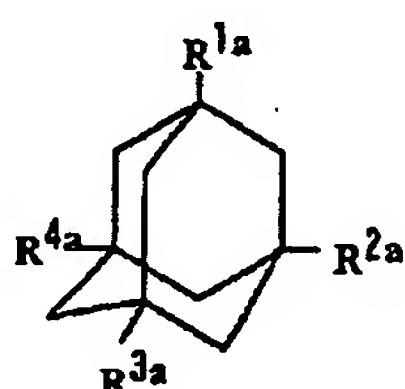
(54)【発明の名称】 重合性アダマンタン誘導体及びその製造方法

(57)【要約】

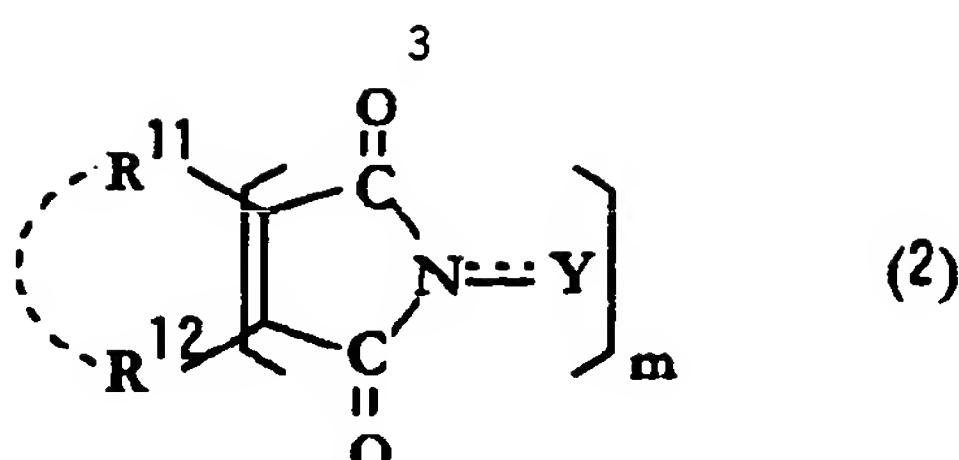
【課題】 重合性不飽和基を有するアダマンタンを高い収率で得る。

【解決手段】 サマリウム化合物などの周期表3族元素化合物で構成された触媒の存在下、下記式で表される化合物と、重合性不飽和化合物（アルコール、カルボン酸、アミン）とを、エステル化反応又はアミド化反応に供し、少なくとも1つの重合性不飽和基を有する重合性アダマンタン誘導体を得る。

【化1】



(式中、R^{1a}～R^{4a}は、非反応性原子、非反応性基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基から選択された置換基を示し、R^{1a}～R^{4a}のうち少なくとも2つが、ヒドロキシル基、カルボキシル基又はアミノ基である)



(式中、R₁₁及びR₁₂は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、R₁₁及びR₁₂は互いに結合して二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。Yは酸素原子又はヒドロキシル基を示し、nは1～3の整数を示す)で表されるイミド化合物で構成された触媒の存在下、酸素による酸化工程

(ii) 前記式(2)で表されるイミド化合物で構成された触媒の存在下、一酸化炭素および酸素によるカルボキシル化工程

(iii) 下記(iii a)～(iii c)の少なくとも1つのニトロ化工程

(iii a) 前記式(2)で表されるイミド化合物で構成された触媒の存在下、窒素酸化物によるニトロ化工程、
(iii b) 酸化二窒素および一酸化窒素のうち少なくともいずれか一方の窒素酸化物と酸素とによるニトロ化工程、および

(iii c) 二酸化窒素によるニトロ化工程

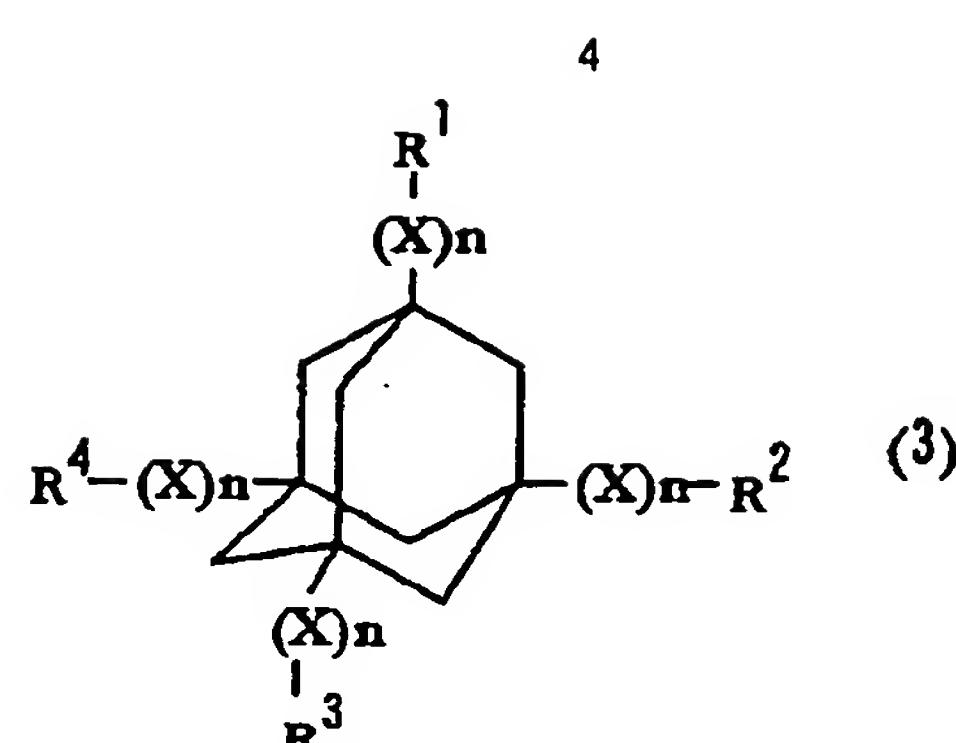
【請求項11】さらに、カルボキシル化工程(ii)およびニトロ化工程(iii)のうち少なくとも一方の工程の後、反応生成物を還元工程に供し、ヒドロキシメチル基およびアミノ基のうち少なくとも一方の基を生成させる請求項10記載の重合性アダマンタン誘導体の製造方法。

【請求項12】触媒が、前記式(2)で表されるイミド化合物と、助触媒とで構成されている請求項10記載の重合性アダマンタン誘導体の製造方法。

【請求項13】助触媒が、周期表3A族元素、4A族元素、5A族元素、6A族元素、7A族元素、8族元素、1B族元素からなる群から選択された少なくとも一種の元素を含む化合物である請求項12記載の重合性アダマンタン誘導体の製造方法。

【請求項14】下記式

【化4】



10

(式中、R₁、R₂、R₃およびR₄は、同一又は異なって、非反応性原子、非反応性基および重合性不飽和基から選択された少なくとも一種の置換基を示し、R₁、R₂、R₃およびR₄のうち少なくとも1つが重合性不飽和基である。Xは、基-O-C(=O)-（左端をアダマンタン骨格と結合する部位とする）を示し、nは0又は1を示す。ただし、R₁、R₂、R₃又はR₄が非反応性原子および非反応性基であるとき、nは0である。前記重合性不飽和基の数が1または2であるとき、R₁、R₂、R₃およびR₄のうち少なくとも1つは、ニトロ基、保護基により保護されていてもよいアミノ基またはN-置換アミノ基、保護基により保護されていてもよいカルボキシル基および保護基により保護されていてもよいヒドロキシメチル基から選択された非反応性基である)で表される重合性アダマンタン誘導体。

20 【請求項15】前記式(1)で表される化合物であって、ハロゲン残存量が70ppm以下である重合性アダマンタン誘導体。

【請求項16】請求項1記載の反応により重合性アダマンタン誘導体を製造するための触媒であって、周期表3族元素化合物で構成されている重合性アダマンタン誘導体の合成用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、機能性ポリマーなどを得る上で有用な重合性アダマンタン誘導体の製造方法、重合性アダマンタン誘導体の製造に有用な合成用触媒、および新規な重合性アダマンタン誘導体に関する。

【0002】

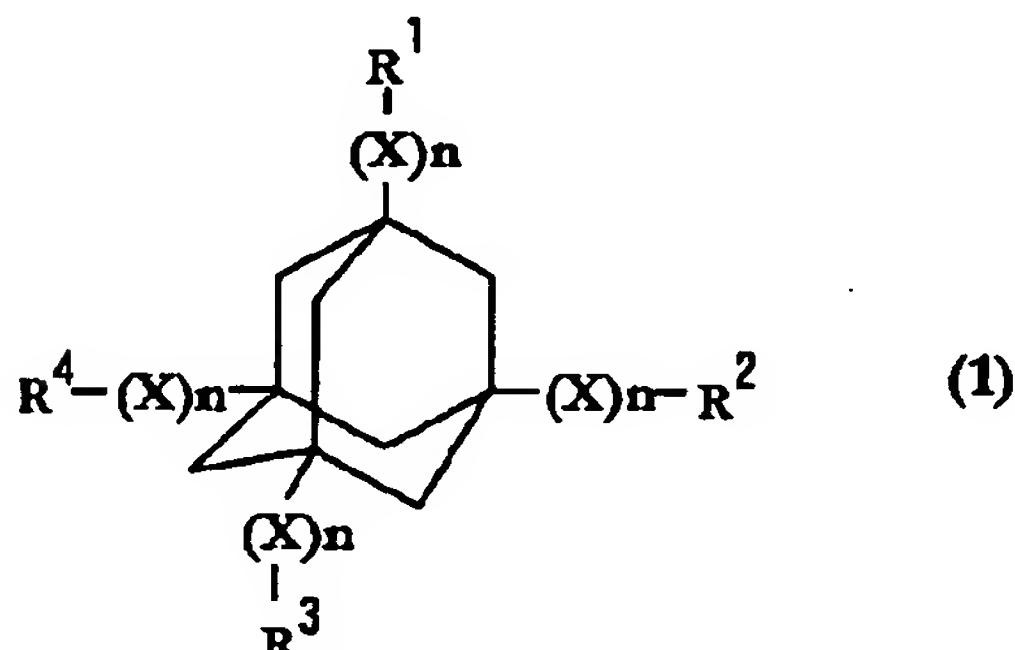
【従来の技術】光硬化性ポリマーや单量体は、広い範囲、例えば、塗料、印刷インキなどのコーティング剤、接着剤などの他、感光性樹脂、光ファイバーの被覆剤などとして利用されている。このような光硬化性ポリマーや单量体のうち、多環式炭化水素類(ノルボルネン(メタ)アクリレート、アダマンタン(メタ)アクリレートなど)は、光学的特性、機械的特性などに優れる塗膜や成形体を得る上で有用である。

【0003】特開昭63-33350号公報(特公平7-61980号公報)には、アダマンタンをプロム化した後、加水分解してヒドロキシル基を導入し、(メタ)

ドロキシメチル基、カルボキシル基、アミノ基およびそれらの反応性誘導体基から選択された少なくとも一種の置換基を示し、R^{1a}、R^{2a}、R^{3a}およびR^{4a}のうち少なくとも1つが、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシル基、アミノ基又はそれらの反応性誘導体基である)で表される化合物(アダマンタン誘導体)と、重合性不飽和結合を有するアルコール、カルボン酸、アミンおよびそれらの反応性誘導体から選択された少なくとも一種の化合物(重合性不飽和化合物(1b))とを、エステル化反応又はアミド化反応に供し、下記式(1)

【0013】

【化6】

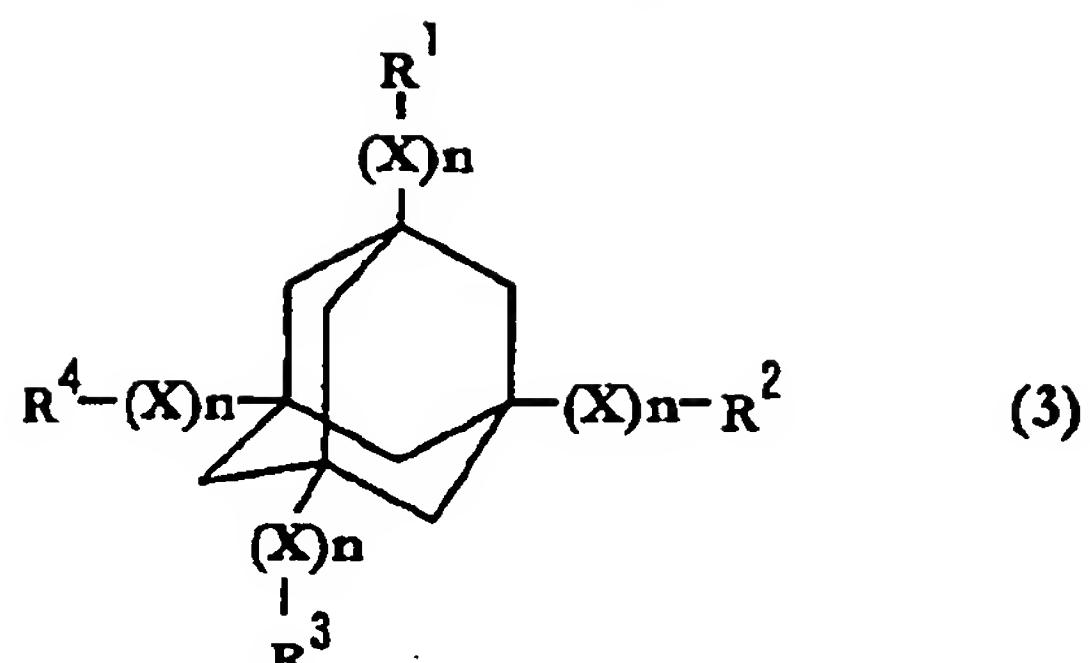


(式中、R¹、R²、R³およびR⁴は、同一又は異なって、非反応性原子、非反応性基および重合性不飽和基から選択された少なくとも一種の置換基を示し、R¹、R²、R³及びR⁴のうち少なくとも1つが重合性不飽和基である。Xはエステル結合又はアミド結合で構成された連結基を示し、nは0又は1を示し、XはR¹、R²、R³及びR⁴により異なっていてもよい。ただし、R¹、R²、R³又はR⁴が非反応性原子および非反応性基であるとき、nは0である)で表される重合性アダマンタン誘導体を製造する。前記重合性アダマンタン誘導体において、重合性不飽和基は、通常、重合性不飽和二重結合、例えば、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基などの α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する。さらに、本発明には、少なくとも1つの重合性不飽和基を有する重合性アダマンタン誘導体を製造するための触媒、すなわち、前記アダマンタン誘導体(1a)と重合性不飽和化合物(1b)とを反応させ、前記式(1)で表される重合性アダマンタン誘導体(エステル又はアミド)を製造するための触媒であって、周期表3族元素化合物で構成されている触媒も含まれる。

【0014】また、本発明の重合性アダマンタン誘導体は、下記式(3)

【0015】

【化7】



(式中、R¹、R²、R³およびR⁴は、同一又は異なって、非反応性原子、非反応性基および重合性不飽和基から選択された少なくとも一種の置換基を示し、R¹、R²、R³およびR⁴のうち少なくとも1つが重合性不飽和基である。Xは、基-O-C(=O)- (左端をアダマンタン骨格と結合する部位とする)を示し、nは0又は1を示す。ただし、R¹、R²、R³又はR⁴が非反応性原子および非反応性基であるとき、nは0である。前記重合性不飽和基の数が1または2であるとき、

R¹、R²、R³およびR⁴のうち少なくとも1つは、ニトロ基、保護基により保護されていてもよいアミノ基またはN-置換アミノ基、保護基により保護されていてもよいカルボキシル基および保護基により保護されていてもよいヒドロキシメチル基から選択された非反応性基である)で表される。さらに、本発明には、前記式(1)又は(3)で表され、かつハロゲン残存量が70pm以下(70pm以下)の重合性アダマンタン誘導体も含まれる。

【0016】なお、本明細書において「エステル化」とは、エステル結合を形成する種々の反応、例えば、カルボン酸とアルコールとの直接的な反応、カルボン酸の反応性誘導体(カルボン酸エステル、酸ハライド、酸無水物など)とアルコールとの反応、カルボン酸塩とアルキルハライドとの反応などによる広義のエステル化を意味する。また、保護基とは、広い概念で用い、遊離の官能基から誘導される基も含まれ、保護基は脱離不能であってもよい。

【0017】

【発明の実施の形態】なお、前記式(1a)、(1)及び(3)で表されるアダマンタン誘導体において、アダマンタン骨格のメチレン部位(2-, 4-, 6-, 8-位など)には、種々の置換基、例えば、オキソ基、ハロゲン原子(臭素、塩素、フッ素原子など)、C₁₋₄アルキル基(メチル、エチル基など)などが置換していてもよい。

【0018】前記式(1a)で表されるアダマンタン誘導体には、前記重合性アダマンタン誘導体(1)に対応するアダマンタンモノ又はポリオール、アダマンタンモノ又はポリカルボン酸、アダマンタンモノ又はポリアミン、又はこれらの反応性誘導体が含まれる。前記アダマンタン誘導体(1a)のR^{1a}、R^{2a}、R^{3a}およびR^{4a}(又

ノ又はジC₁₋₆アルキルアミノ基など)、ヒドラジノ基、アルコキシカルボニルヒドラジノ基(例えば、t-ブトキシカルボニルヒドラジノ基など)、アラルキルオキシカルボニルヒドラジノ基(例えば、ベンジルオキシカルボニルヒドラジノ基など)などが含まれる。好ましいカルボキシル基の保護基としては、アルコキシ基、置換基を有していてもよいアミノ基などが挙げられる。

【0024】前記アダマンタン誘導体(1a)において、R^{1a}、R^{2a}、R^{3a}およびR^{4a}のうち少なくとも1つは、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシル基、アミノ基およびそれらの反応性誘導体基から選択された少なくとも一種であり、これらの基は、エステル化反応またはアミド化反応における反応性基として機能する。R^{1a}、R^{2a}、R^{3a}およびR^{4a}において、反応性基の種類は同一であってもよく異なっていてもよい。好ましい態様において、アダマンタン誘導体(1a)は、通常、1分子中1～4個程度のヒドロキシル基又はカルボキシル基(特にヒドロキシル基)を有している。前記アダマンタン誘導体(1a)において、反応性基の置換部位は特に制限されずメチレン部位であってもよいが、通常、アダマンタンのメチン炭素部位(すなわち、1一位、3一位、5一位又は7一位)である。

【0025】重合性不飽和化合物(1b)において、重合性不飽和基には、重合性二重結合を有する炭化水素基(ビニル基、イソプロペニル基、アリル基、アリルメチル基などのアリル-C₁₋₄アルキル基、1-プロペニル基、2-ブテニル基などの α -アルキル置換ビニル-C₁₋₄アルキル基など)、重合性三重結合を有する炭化水素基(エチニル基、2-プロピニル基などのエチニル-C₁₋₄アルキル基など)などが含まれる。好ましい重合性不飽和基は、 α 、 β -エチレン性不飽和結合(例えば、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基、特にビニル基又はイソプロペニル基)を有している。これらの重合性不飽和基はR^{1a}、R^{2a}、R^{3a}およびR^{4a}により異なっていてもよい。

【0026】重合性不飽和化合物(1b)のうち重合性不飽和結合を有するアルコールとしては、例えば、不飽和二重結合を有する化合物[アリルアルコール、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシC₂₋₆アルキル(メタ)アクリレート)、(ポリ)オキシC₂₋₄アルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート(ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールモノ

(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリオキシテトラメチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなど]、不飽和三重結合を有する化合物[プロパルギルアルコールなど]が例示できる。これらのアルコールの反応性誘導体としては、例えば、アリルハライド(アリルクロライド、アリルプロマイドなど)が例示できる。

【0027】重合性不飽和結合を有するカルボン酸としては、不飽和二重結合を有する化合物[(メタ)アクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸、アリル酢酸などのモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの多価カルボン酸、この多価カルボン酸のモノアルキルエステルなど]、不飽和三重結合を有する化合物[プロピオール酸など]が例示できる。これらのカルボン酸の反応性誘導体としては、酸無水物[無水(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸など]、脱離基(ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、シクロアルキル基、アラルキル基など)を有する化合物が含まれる。脱離基を有するカルボン酸の反応性誘導体としては、例えば、酸ハライド[(メタ)アクリル酸クロライド、(メタ)アクリル酸プロマイドなど]、カルボン酸アルキルエステル[(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチルなどのカルボン酸C₁₋₆アルキルエステル(特にカルボン酸C₁₋₄低級アルキルエステル)など]、カルボン酸アルケニルエステル[(メタ)アクリル酸ビニル、(メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸1-プロペニル、(メタ)アクリル酸イソプロペニル、(メタ)アクリル酸1-ブテニル、(メタ)アクリル酸2-ブテニル、(メタ)アクリル酸3-ブテニル、(メタ)アクリル酸2-ペンテニルなどのカルボン酸C₂₋₁₀アルケニルエステル(特にカルボン酸C₂₋₆アルケニルエステル、中でもカルボン酸C₂₋₄アルケニルエステル)など]、カルボン酸アルキニルエステル[(メタ)アクリル酸エチニル、(メタ)アクリル酸プロピニルなどのカルボン酸C₂₋₁₀アルキニルエステル(特にカルボン酸C₂₋₆アルキニルエステル、中でもカルボン酸C₂₋₄アルキニルエステル)など]、カルボン酸アリールエステル[(メタ)アクリル酸フェニルなど]、カルボン酸シクロアルキルエステル[(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなどのカルボン酸C₃₋₁₀シクロアルキルエステルなど]、カルボン酸アラルキルエステル[(メタ)アクリル酸ベンジルなどのカルボン酸フェニル-C₁₋₄アルキルエステルなど]などが例示できる。好ましい反応性誘導体には、カルボン酸ハライド、カルボン酸C₁₋₆低級アルキルエステル(特にC₁₋₄アルキルエステル)、カルボン酸C₂₋₆アルケニルエステル(特にC₂₋₄アルケニルエステル)、カルボン酸C₂₋₆アルキニルエステル(特にC₂₋₄アル

15

など)、ジシクロペニタジエニル、C₁₋₄アルキル置換ジシクロペニタジエニル(ペニタメチルジシクロペニタジエニルなどのC₁₋₂アルキル置換ジシクロペニタジエニルなど)、塩素、臭素などハロゲン原子、CO、CN、酸素原子、H₂O(アコ)、ホスフィン(例えば、トリフェニルホスフィンなどのトリアリールホスフィン)などのリン化合物、NH₃(アンミン)、NO、NO₂(ニトロ)、NO₃(ニトラト)、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェナントリジンなどの窒素含有化合物などが挙げられる。錯体又は錯塩において、同種又は異種の配位子は一種又は二種以上配位していくてもよい。

【0037】前記錯体のうち、サマロセン型錯体としては、ジアセチルアセトナトサマリウム(II)、トリアセチルアセトナトサマリウム(III)、ジシクロペニタジエニルサマリウム(II)、トリシクロペニタジエニルサマリウム(III)、ジベンタメチルシクロペニタジエニルサマリウム(II)、トリベンタメチルシクロペニタジエニルサマリウム(III)などが例示できる。なお、周期表3族元素化合物【電子供与性の高いペニタメチルシクロペニタジエニル配位子を有する2価のサマロセン型錯体[(C₅Mes)₂Sm; (PMSm)]】、サマリウムのハロゲン化合物、アルコキシド、ヒドロキシドなどのサマリウム化合物などを触媒として用いると、アミド化反応のみならず、平衡反応として不利なエステル化反応においても、副反応を抑制しつつルイス酸触媒やプロトン酸触媒よりも高い反応効率でエステル化が進行する。本発明の触媒は、エステル交換反応などの脱離基交換反応を利用して、前記重合性アダマンタン誘導体(1)を生成させる上で有用である。

【0038】前記周期表3族化合物で構成された触媒は、均一系であってもよく、不均一系であってもよい。また、触媒は、担体に周期表3族化合物で構成された触媒成分が担持された固体触媒であってもよい。担体としては、活性炭、ゼオライト、シリカ、シリカーアルミナ、ベントナイトなどの多孔質担体を用いる場合が多い。固体触媒における触媒成分の担持量は、担体100重量部に対して、周期表3族化合物0.1~50重量部好ましくは0.5~30重量部、さらに好ましくは1~20重量部程度である。

【0039】前記周期表3族元素化合物が構成される触媒の使用量は、広い範囲で選択でき、例えば、前記アダマンタン誘導体(1a)に対して0.1モル%~1当量、好ましくは0.5~50モル%、さらに好ましくは1~25モル%(例えば、5~20モル%)程度の範囲から適当に選択できる。

【0040】前記エステル化又はアミド化反応は、オキシムの存在下で行うのが有利である。オキシムはアルドキシム、ケトキシムのいずれであってもよく、オキシムとしては、例えば、2-ヘキサノンオキシムなどの脂肪

16

族オキシム、シクロヘキサノンオキシムなどの脂環族オキシム、アセトフェノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム、ベンジルジオキシムなどの芳香族オキシムなどが例示できる。

【0041】オキシムの使用量は、広い範囲で選択でき、例えば、前記アダマンタン誘導体(1a)に対して0.1モル%~1当量、好ましくは1~50モル%、さらに好ましくは5~40モル%(例えば、5~30モル%)程度の範囲から適当に選択できる。

【0042】アダマンタン誘導体(1a)と重合性不飽和化合物(1b)との使用割合は、重合性アダマンタン誘導体(1)の生成効率を損なわない限り特に制限されず、アダマンタン誘導体(1a)1当量(すなわち、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基又はそれらの反応性誘導体基当たりのアダマンタン誘導体の重量)に対して重合性不飽和化合物(1b)0.5~5モル、好ましくは0.8モル以上(例えば、0.8~5モル)、特に1モル以上(例えば、1~3モル、特に1~1.5モル)程度である。なお、前記エステル化反応は平衡反応であるため、重合性不飽和化合物(1b)の使用量が多い程、反応を進行させる上で有利であるが、本発明の触媒を用いると、触媒活性が極めて高いため、重合性不飽和化合物(1b)を大過剰量で使用する必要はない。特に、反応平衡の点から極めて不利な組合せの反応において、重合性不飽和化合物(1b)としてビニル性脱離基を有する前記アルケニルエステル(ビニルエステルなど)を用いる場合には、むしろ、アダマンタン誘導体(1a)の脱離基1当量に対して化合物(1b)を1モル以下の量(例えば、0.4~1モル、好ましくは0.5~1モル)で使用しても、反応が速やかに完結し好成績が得られる場合が多い。

【0043】本発明の方法では、反応熱の高い(メタ)アクリル酸クロライドなどの酸ハライドを用いる従来の方法に比べて、反応熱が小さいため、溶媒量が少なくても円滑に反応を進行させ、高い収率で目的化合物を生成させることができる。

【0044】前記エステル化反応やアミド化反応は、反応に不活性な溶媒の存在下又は非存在下で行なうことができ、反応溶媒としては、例えば、ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどの非プロトン性極性溶媒、およびこれらの混合溶媒などが例示できる。反応溶媒としては、重合性不飽和化合物(1b)を用いてもよい。アダマンタン誘導体(1a)のうち複数のヒドロキシル基やカル

いヒドロキシメチル基から選択された少なくとも1つの置換基が置換していてもよく、置換基は、アダマンタンの適当な位置（特にアダマンタン骨格の1, 3, 5, 7一位のいずれか）に置換していてもよい。

【0050】これらの重合性アダマンタン誘導体（1）は、反応終了後、慣用の方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組合せた分離手段により、容易に分離精製できる。

【0051】[アダマンタン誘導体（1a）の製造方法]重合性アダマンタン誘導体の原料としてのアダマンタン誘導体（1a）は、R^{1a}, R^{2a}, R^{3a}およびR^{4a}が非反応性原子又は非反応性基から選択された少なくとも一種の置換基を有するアダマンタン（以下、単にアダマンタン類という場合がある）に、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシル基、アミノ基およびそれらの反応性誘導体基から選択された少なくとも1つの反応性基を導入することにより調製できる。アダマンタン類の前記置換基の数は、アダマンタン誘導体（1a）の種類に応じて、通常、1分子中、0～3個程度であり、置換基の種類は異なっていてもよい。また、必要により、目的化合物（1a）よりも反応性基の置換度が低次のアダマンタン類も使用できる。

【0052】アダマンタン類（基質）としては、アダマンタン、ハロゲン含有アダマンタン（特に塩素、臭素原子が置換したアダマンタン）、アルキル基含有アダマンタン（特にC₁₋₂アルキル基が置換したアダマンタン）、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基含有アダマンタン [ヒドロキシル基含有アダマンタン、アルコキシ基含有アダマンタン（特にC₁₋₂アルコキシ基が置換したアダマンタン）、アシルオキシ基含有アダマンタン、アルコキシカルボニルオキシ基含有アダマンタン、置換基を有していてもよいカルバモイルオキシ基含有アダマンタンなど]、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基含有アダマンタン [カルボキシル基含有アダマンタン、アルコキシカルボニル基含有アダマンタン（C₁₋₄アルコキシカルボニル基含有アダマンタンなど）、置換基を有していてもよいカルバモイル基含有アダマンタンなど]、ニトロ基含有アダマンタン、保護基で保護されていてもよいアミノ基含有アダマンタン（アミノ基含有アダマンタン、アルコキシカルボニルアミノ基含有アダマンタン、アシルアミノ基含有アダマンタンなど）、N-置換アミノ基含有アダマンタン（C₁₋₆アシルアミノ基含有アダマンタン、モノ又はジC₁₋₄アルキルアミノ基含有アダマンタンなど）、保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基含有アダマンタンなどが例示できる。

【0053】アダマンタン類は、種類の異なる複数の置換基を有していてもよい。例えば、1-メチル-3-アダマンタノール、1-メチル-3-カルボキシアダマン

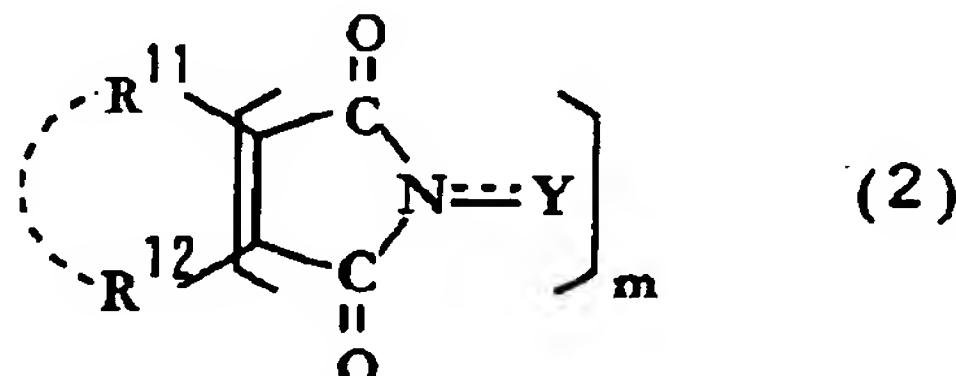
タン、1-メチル-3-ニトロアダマンタン、1-カルボキシ-3-アダマンタノール、1-ニトロ-3-アダマンタノール、1-ニトロ-3-カルボキシアダマンタンなども使用できる。

【0054】アダマンタン類としては市販の化合物を用いてもよく、アダマンタン類には、以下の方法を利用して、反応性基や置換基を導入してもよい。

【0055】[ヒドロキシル基含有アダマンタン誘導体]前記式（1a）で表されるアダマンタン誘導体のうち、ヒドロキシル基を有する化合物は、慣用の酸化方法、例えば、硝酸やクロム酸を用いる酸化方法、触媒としてコバルト塩を用いる酸素酸化方法、生化学的酸化方法などにより得ることができ、アダマンタン類に、ハロゲン原子（例えば、臭素原子など）を導入し、硝酸銀や硫酸銀などの無機塩を用いて加水分解してヒドロキシル基を導入する方法により得ることもできる。好ましい方法では、下記式（2）で表されるイミド化合物で構成された酸化触媒、又は上記イミド化合物（2）と助触媒とで構成された酸化触媒の存在下、前記式（1a）に対応する基質を酸素酸化することによりヒドロキシル基含有アダマンタン誘導体を得ることができる。

【0056】

【化8】



30 (式中、R¹¹及びR¹²は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、R¹¹及びR¹²は互いに結合して二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。Yは酸素原子又はヒドロキシル基を示し、窒素原子「N」と「Y」との結合は単結合又は二重結合である。mは1～3の整数を示す)

【イミド化合物（2）】前記式（2）で表される化合物において、置換基R¹¹及びR¹²のうちハロゲン原子には、ヨウ素、臭素、塩素およびフッ素原子が含まれる。アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル基などの直鎖状又は分岐鎖状C₁₋₁₀アルキル基が含まれる。好ましいアルキル基としては、例えば、C₁₋₆低級アルキル基、特にC₁₋₄低級アルキル基が挙げられる。

【0057】アリール基には、フェニル基、ナフチル基などが含まれ、シクロアルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル基などが含まれ

水フタル酸、テトラブロモ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水ニトロフタル酸、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸無水物、無水ピロメリット酸、無水メリト酸、1, 8; 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族多価カルボン酸無水物が含まれる。好ましいイミド化合物としては、例えば、N-ヒドロキシコハク酸イミド、N-ヒドロキシマレイン酸イミド、N-ヒドロキシヘキサヒドロフタル酸イミド、N, N'-ジヒドロキシシクロヘキサンテトラカルボン酸イミド、N-ヒドロキシフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラブロモフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラクロロフタル酸イミド、N-ヒドロキシヘット酸イミド、N-ヒドロキシハイミック酸イミド、N-ヒドロキシトリメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシピロメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシナフタレンテトラカルボン酸イミドなどが挙げられる。特に好ましい化合物は、脂環族多価カルボン酸無水物、なかでも芳香族多価カルボン酸無水物から誘導されるN-ヒドロキシイミド化合物、例えば、N-ヒドロキシフタル酸イミドなどが含まれる。

【0064】前記イミド化合物は、慣用のイミド化反応、例えば、対応する酸無水物とヒドロキシリルアミンN H₂ O Hとを反応させて酸無水物基を開環した後、閉環してイミド化することにより調製できる。

【0065】このようなイミド化合物は、酸化活性が高く、温和な条件であっても、アダマンタン類の酸化反応を触媒的に促進できる。さらに、前記イミド化合物と助触媒との共存下で種々の基質を酸化すると、ヒドロキシリル基含有アダマンタン誘導体の転化率及び/又は選択性が向上する。

【0066】[助触媒] 助触媒としての共酸化剤には、金属化合物、例えば、周期表2A族元素（マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなど）、遷移金属化合物や、ホウ素化合物などに周期表3B族元素（ホウ素B、アルミニウムAlなど）を含む化合物が含まれる。助触媒は、一種又は二種以上組合せて使用できる。前記遷移金属の元素としては、例えば、周期表3A族元素（例えば、スカンジウムSc、イットリウムYの外、ランタンLa、セリウムCe、サマリウムSmなどのランタノイド元素、アクチニウムAcなどのアクチノイド元素）、周期表4A族元素（チタンTi、ジルコニウムZr、ハフニウムHfなど）、5A族元素（バナジウムV、ニオブNb、タンタルTaなど）、6A族元素（クロムCr、モリブデンMo、タンクスチタンWなど）、7A族元素（マンガンMn、テクネチウムTc、レニウムReなど）、8族元素（鉄Fe、ルテニウムRu、オスミウムOs、コバルトCo、ロジウムRh、イリジウムIr、ニッケルNi、パラジウムPd、白金Ptなど）、1B族元素（銅Cu、銀Ag、金Auなど）、2B族元素（亜鉛Zn、カドミウムCdなど）

などが挙げられる。好ましい助触媒を構成する元素には、遷移金属の元素（例えば、ランタノイド元素、アクチノイド元素などの周期表3A族元素、4A族元素、5A族元素、6A族元素、7A族元素、8族元素、1B族元素、2B族元素）、3B族元素（ホウ素化合物など）が含まれる。特に、前記式(2)で表されるイミド化合物と組合せたとき、Ti, Zrなどの4A族元素、Vなどの5A族元素、Cr, Mo, Wなどの6A族元素、Mn, Tc, Reなどの7A族元素、Fe, Ru, Co, Rh, Niなどの8族元素、Cuなどの1B族元素を含む化合物は、高い酸化活性を示す。

【0067】助触媒は、前記元素を含み、かつ酸化能を有する限り特に制限されず、金属単体、水酸化物などであってもよいが、通常、前記元素を含む金属酸化物（複酸化物または酸素酸塩）、有機酸塩、無機酸塩、ハロゲン化物、前記金属元素を含む配位化合物（錯体）やポリ酸（ヘテロポリ酸、特にイソポリ酸）又はその塩などである場合が多い。

【0068】また、ホウ素化合物としては、例えば、水素化ホウ素（例えば、ボラン、ジボラン、テトラボラン、ペンタボラン、デカボランなど）、ホウ酸（オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸など）、ホウ酸塩（例えば、ホウ酸ニッケル、ホウ酸マグネシウム、ホウ酸マンガンなど）、B₂O₃などのホウ素酸化物、ボラザン、ボラゼン、ボラジン、ホウ素アミド、ホウ素イミドなどの窒素化合物、BF₃、BCl₃、テトラフルオロホウ酸塩などのハロゲン化物、ホウ酸エステル（例えば、ホウ酸メチル、ホウ酸フェニルなど）などが挙げられる。

【0069】水酸化物には、例えば、Mn(OH)₂, MnO(OH), Fe(OH)₂, Fe(OH)₃などが含まれる。金属酸化物には、例えば、Sm₂O₃、TiO₂、ZrO₂、V₂O₃、V₂O₅、CrO₃、Cr₂O₃、MoO₃、MnO、Mn₃O₄、Mn₂O₃、MnO₂、Mn₂O₇、FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄、RuO₂、RuO₄、CoO、CoO₂、Co₂O₃、RhO₂、Rh₂O₃、Cu₂O₃などが含まれ、複酸化物または酸素酸塩としては、例えば、MnAl₂O₄、MnTiO₃、LaMnO₃、K₂Mn₂O₅、CaO·xMnO₂ (x=0.5, 1, 2, 3, 5), マンガン酸塩【例えば、Na₃MnO₄, Ba₃[MnO₄]₂などのマンガン(V)酸塩, K₂MnO₄, Na₂MnO₄, BaMnO₄などのマンガン(VI)酸塩, KMnO₄, NaMnO₄, LiMnO₄, NH₄MnO₄, CsMnO₄, AgMnO₄, Ca(MnO₄)₂, Zn(MnO₄)₂, Ba(MnO₄)₂, Mg(MnO₄)₂, Cd(MnO₄)₂などの過マンガン酸塩】が含まれる。有機酸塩としては、例えば、酢酸コバルト、酢酸マンガン、プロピオン酸コバルト、プロピオン酸マンガン、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸マンガン、ステアリン酸コバルト、ステアリン酸マンガン

合物(2)と、周期表7A族元素を含む化合物(マンガン化合物など)と、周期表8族元素を含む化合物(鉄化合物など)とを組み合わせて酸化触媒系を構成すると、触媒活性がさらに向上し、高い転化率および選択率で、有効かつ効率よく酸化物を生成させることができる。この複合触媒系において、周期表8族元素を含む化合物(第2の助触媒)の割合は、特に制限されず、例えば、周期表7A族元素を含む化合物(第1の助触媒)1モルに対して0.1~2.5モル(例えば、0.1~2.0モル)、好ましくは0.2~1.5モル、さらに好ましくは0.5~1.0モル程度である場合が多い。

【0075】また、式(2)で表されるイミド化合物と、周期表1B族元素(Cuなど)を含む助触媒との組合せで酸化触媒系を構成すると、酸化反応において選択率を大きく向上できるとともに、イミド化合物の失活を抑制でき工業的に有利である。

【0076】前記イミド化合物で構成された酸化触媒、又はイミド化合物および前記助触媒で構成される酸化触媒系は、均一系であってもよく、不均一系であってもよい。また、前記酸化触媒又は酸化触媒系は、担体に触媒成分が担持された固体触媒であってもよい。担体としては、活性炭、ゼオライト、シリカ、シリカーアルミナ、ペントナイトなどの多孔質担体を用いる場合が多い。固体触媒における触媒成分の担持量は、担体100重量部に対して、式(2)で表されるイミド化合物0.1~50重量部、好ましくは0.5~30重量部、さらに好ましくは1~20重量部程度である。また、助触媒の担持量は、担体100重量部に対して、0.1~30重量部、好ましくは0.5~25重量部、さらに好ましくは1~20重量部程度である。

【0077】式(2)で表されるイミド化合物に対する助触媒の割合は、反応速度、選択率を損わない範囲で選択でき、例えば、イミド化合物1モルに対して、助触媒0.001~1.0モル、好ましくは0.005~5モル、さらに好ましくは0.01~3モル程度であり、0.01~5モル(特に0.001~1モル)程度である場合が多い。なお、助触媒の量が増加するにつれて、イミド化合物の活性が低下する場合がある。そのため、酸化触媒系の高い活性を維持するためには、助触媒の割合は、イミド化合物1モルに対して、有効量以上であって0.1モル以下(例えば、0.001~0.1モル、好ましくは0.005~0.08モル、さらに好ましくは0.01~0.07モル程度)であるのが好ましい。

【0078】酸化反応において、前記式(2)で表されるイミド化合物の使用量は、広い範囲で選択でき、例えば、基質1モルに対して0.001~1モル(0.01~100モル%)、好ましくは0.001~0.5モル(0.1~50モル%)、さらに好ましくは0.01~0.30モル程度であり、0.01~0.25モル程度である場合が多い。また、助触媒(共酸化剤)の使用量

も、反応性および選択率を低下させない範囲で適当に選択でき、例えば、基質1モルに対して0.0001モル(0.1モル%)~0.7モル(70モル%)、好ましくは0.0001~0.5モル、さらに好ましくは0.001~0.3モル程度であり、0.0005~0.1モル(例えば、0.005~0.1モル)程度である場合が多い。ポリ酸(イソポリ酸やヘテロポリ酸)又はその塩を助触媒として使用する場合、基質100重量部に対して0.1~2.5重量部、好ましくは0.5~1.0重量部、さらに好ましくは1~5重量部程度である。

【0079】アダマンタン類の酸化反応において、酸化に利用される酸素は、活性酸素であってもよいが、分子状酸素を利用するものが経済的に有利である。分子状酸素は特に制限されず、純粋な酸素を用いてもよく、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガスで希釈した酸素を使用してもよい。操作性及び安全性のみならず経済性などの点から、空気を使用するのが好ましい。酸素の使用量は、アダマンタン類の種類に応じて選択でき、通常、基質1モルに対して、0.5モル以上(例えば、1モル以上)、好ましくは1~100モル、さらに好ましくは2~50モル程度である。アダマンタン類に対して過剰モルの酸素を使用する場合が多く、特に空気や酸素などの分子状酸素を含有する雰囲気下で反応させるのが有利である。

【0080】酸化方法は、通常、反応に不活性な有機溶媒中で行なわれる。有機溶媒としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸などの有機カルボン酸やオキシカルボン酸、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、t-ブタノール、t-アミルアルコールなどのアルコール類、ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、ニトロベンゼン、ニトロメタン、ニトロエタンなどのニトロ化合物、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類、これらの混合溶媒など挙げられる。溶媒としては、酢酸などの有機酸、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類を用いる場合が多い。

【0081】反応をプロトン酸の存在下で行なうと、酸化反応を円滑に行なうことができ、高い選択率および収率で目的化合物を得ることができる。このプロトン酸は、前記のように溶媒として用いてもよい。プロトン酸としては、有機酸(ギ酸、酢酸、プロピオン酸などの有機カルボン酸、シュウ酸、クエン酸、酒石酸などのオキシカルボン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸などのアルキルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-ト

とができる。(式中、 x は1又は2の整数、 y は1~6の整数を示す)

前記式で表される化合物において、 x が1である場合、 y は通常1~3の整数であり、 x が2である場合、 y は通常1~6の整数である。

【0092】このような窒素酸化物には、例えば、 N_2O 、 NO 、 N_2O_3 、 NO_2 、 N_2O_4 、 N_2O_5 、 NO_3 、 N_2O_6 などが例示できる。これらの窒素酸化物は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0093】好ましい窒素酸化物には、①酸化二窒素(N_2O)及び一酸化窒素(NO)から選択された少なくとも一種の窒素化合物と酸素との反応により生成する窒素酸化物(特に N_2O_3)又は N_2O_3 を主成分として含む窒素酸化物、②二酸化窒素(NO_2)又は NO_2 を主成分として含む窒素酸化物が含まれる。窒素酸化物 N_2O_3 は、 N_2O 及び/又は NO と酸素との反応で容易に得ることができる。より具体的には、反応器内に一酸化窒素と酸素とを導入して、青色の液体 N_2O_3 を生成させることにより調製できる。そのため、 N_2O_3 を予め生成させることなく、 N_2O 及び/又は NO と酸素とを反応系に導入することによりニトロ化反応を行ってもよい。なお、酸素は純粋な酸素であってもよく、不活性ガス(二酸化炭素、窒素、ヘリウム、アルゴンなど)で希釈して使用してもよい。また、酸素源は空気であってもよい。

【0094】他の態様において、窒素酸化物のうち二酸化窒素(NO_2)を用いると、酸素の非共存下でもニトロ化反応が円滑に進行する。そのため、 NO_2 を用いる反応系では、酸素は必ずしも必要ではないが、 NO_2 は酸素との共存下で使用してもよい。

【0095】前記式(2)で表されるイミド化合物の使用量は、前記アダマンタン類の酸素酸化と同様の範囲から選択できる。窒素酸化物の使用量は、ニトロ基の導入量に応じて選択でき、例えば、アダマンタン類1モルに対して1~50モル、好ましくは1.5~30モル程度の範囲から選択でき、通常、2~25モル程度である。

【0096】ニトロ化反応は、通常、反応に不活性な有機溶媒中で行われる。有機溶媒としては、前記酸化反応の項で例示の溶媒と同様な範囲から選択できる。溶媒としては、有機酸(例えば、酢酸などのカルボン酸)、ニトリル類(例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリルなど)、ハロゲン化炭化水素類(例えば、ジクロロエタンなど)を用いる場合が多い。

【0097】前記イミド化合物(2)で構成された触媒を用いると、ニトロ化反応は、比較的温和な条件であっても円滑に進行する。反応温度は、イミド化合物や基質の種類などに応じて、例えば、0~150℃、好ましくは25~125℃、さらに好ましくは30~100℃程度の範囲から選択できる。ニトロ化反応は、常圧又は加圧下で行うことができる。

【0098】ニトロ基含有アダマンタン誘導体を還元反応に供することによりアミノ基含有アダマンタン誘導体を生成させることができる。還元反応は、慣用の方法、例えば、還元剤として水素を用いる接触水素添加法、水素化還元剤を用いる還元法などにより行うことができる。接触水素添加法では、触媒として、例えば、白金、パラジウム、ニッケル、コバルト、鉄、銅などの金属単体や、これらの金属元素を含む化合物(例えば、酸化白金、パラジウム黒、パラジウム炭素、亜クロム酸銅など)を用いることができる。触媒の使用量は、アダマンタン類(基質)1モルに対して、通常、0.02~1モル程度である場合が多い。また、接触水素添加法では、反応温度は、例えば、-20~100℃(例えば、0~70℃)程度であってもよい。水素圧は、通常、1~10気圧である場合が多い。

【0099】水素化還元剤を用いる還元法において、用いられる水素化還元剤としては、例えば、水素化アルミニウム、水素化ホウ素ナトリウム、ジボランなどが挙げられる。水素化還元剤の使用量は、基質1モルに対して、通常、1モル以上(例えば、1~10モル程度)である場合が多い。水素化還元剤を用いる還元法において、反応温度は、通常、0~200℃(例えば、0~170℃)程度である場合が多い。前記還元反応(接触水素添加法、水素化還元剤を用いる方法)は、還元反応に不活性な溶媒(前記酸化反応の項で例示の溶媒、例えば、カルボン酸、エーテル類、エステル類、アミド類など)の存在下で行ってもよい。

【0100】なお、ハロゲン含有アダマンタン誘導体は、慣用の方法、例えば、前記ヒドロキシル基含有アダマンタンを、ハロゲン化試薬(塩化水素、五塩化リン、三塩化リンなどのハロゲン化リン、塩化チオニルなど)との反応、塩素や臭素との反応に供することにより生成させることができる。アルコキシ基含有アダマンタン誘導体は、前記ヒドロキシル基含有アダマンタンとハロゲン化アルキルとを反応させることにより得ることができる。アルコキシカルボニル基含有アダマンタン誘導体は、カルボキシル基含有アダマンタン(又はその反応性誘導体)とアルコールとの反応により得ることができる。アミド基含有アダマンタン誘導体(例えば、置換基を有していてもよいカルバモイル基含有アダマンタン誘導体)は、カルボキシル基含有アダマンタン(又はその反応性誘導体)とアンモニア又はアミン(第1級又は第2級アミン)との反応により得ることができる。アシルオキシ基含有アダマンタン誘導体及びアシルアミノ基含有アダマンタン誘導体は、例えば、それぞれ、ヒドロキシル基含有アダマンタン及びアミノ基含有アダマンタン誘導体と、アシル化剤との反応により得ることができる。アルコキシカルボニルオキシ基含有アダマンタン誘導体及びアルコキシカルボニルアミノ基含有アダマンタン誘導体は、例えば、それぞれ、ヒドロキシル基含有ア

アルケニルエステル)とを、前記周期表3族元素化合物の存在下で反応させることにより得ることができる。さらに、ハロゲン残存量を低減させるためには、前記式(1a)で表されるアダマンタン誘導体のうち、反応性基が導入されていないアダマンタン誘導体を、下記酸化工程(i), カルボキシル化工程(ii)およびニトロ化工程(iii)のうち少なくとも1つの工程に供し、ヒドロキシル基、カルボキシル基およびニトロ基のうち少なくとも一種の反応性基が導入された化合物を生成させ、この化合物を前記エステル化又はアミド化反応に供するのが好ましい。

【0107】(i) 前記式(2)で表されるイミド化合物で構成された触媒の存在下、酸素による酸化工程

(ii) 前記式(2)で表されるイミド化合物で構成された触媒の存在下、一酸化炭素および酸素によるカルボキシル化工程

(iii) 下記(iii a)～(iii c)の少なくとも1つのニトロ化工程

(iii a) 前記式(2)で表されるイミド化合物で構成された触媒の存在下、窒素酸化物によるニトロ化工程、(iii b) 酸化二窒素および一酸化窒素のうち少なくともいずれか一方の窒素酸化物と酸素とによるニトロ化工程、および

(iii c) 二酸化窒素によるニトロ化工程

前記反応性基が導入されていないアダマンタン誘導体としては、前記式(1a)において、R^{1a}, R^{2a}, R^{3a}およびR^{4a}が、同一又は異なって、水素原子、非反応性原子、非反応性基を示し、R^{1a}, R^{2a}, R^{3a}およびR^{4a}のうち少なくとも1つが水素原子であるアダマンタン誘導体が含まれる。なお、前記のように、前記カルボキシル化工程(ii)及び/またニトロ化工程(iii)で生成した反応生成物を還元工程に供することにより、ヒドロキシメチル基およびアミノ基のうち少なくとも一方の基を生成させることができる。

【0108】このような重合性アダマンタン誘導体及びその重合体(単独又は共重合体)は、ハロゲン残存量が極めて少なく、安全衛生及び環境衛生の点で好ましく、着色を抑制することもできる。

【0109】本発明の方法により得られる重合性アダマンタン誘導体は、重合開始剤(又は光重合開始剤)の存在下又は非存在下、熱又は光重合可能であり、重合性アダマンタン誘導体の重合体は、光学的特性、機械的特性、熱的特性および電気的特性に優れている。そのため、重合性アダマンタン誘導体は、種々の用途、例えば、高機能性材料(例えば、光ファイバーやその被覆剤、光学用素子、光学レンズ、ホログラム、光ディスク、コンタクトレンズなどの光学材料、有機ガラス用コーティング剤、導電性ポリマー、写真感光性材料、蛍光性材料など)、コーティング剤(塗料などを含む)、接着剤、ポリマーの改質剤などとして利用できる。

【0110】

【発明の効果】本発明では、ハロゲン成分の混入を抑制でき、重合性不飽和基を有するアダマンタン誘導体を高い収率で得ることができる。また、高純度の重合性アダマンタン誘導体を高い効率で有効に得ることができる。特に、温和な条件下、エステル化又はアミド化により、副反応を抑制しつつアダマンタン誘導体に重合性不飽和基を効率よく導入できる。本発明の重合性アダマンタン誘導体は、優れた物性を有する機能性ポリマーを得る上で有用である。

【0111】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、ハロゲン化物イオンおよび硝酸イオンなどの無機酸イオンの分析は、陰イオン検出用液体クロマトグラフィーにより行った。

調製例1

アダマンタン 10ミリモル、N-ヒドロキシフルイミド(NHPI) 1ミリモル、二元系助触媒系[バナジウムアセチルアセトナトV(AA)₃ 0.03ミリモル、マンガンアセチルアセトナトMn(AA)₃ 0.02ミリモル]、酢酸25mlの混合物を、酸素雰囲気下、75℃で6時間攪拌した。反応混合液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析で調べたところ、アダマンタンの転化率100%で1-アダマンタノール(収率37%)、1,3-アダマンタンジオール(収率35%)、1,3,5-アダマンタントリオール(収率5%)および1,3,5,7-アダマンタンテトラオール(収率4%)が得られた。なお、1,3,5,7-アダマンタンテトラオールのスペクトルデータは以下の通りである。

¹H-NMR(CDCl₃) δ: 1.602, 4.893

¹³C-NMR(CDCl₃) δ: 52.3, 71.6
IR(cm⁻¹): 3306, 2947, 1455, 1332, 1210, 1046, 1004, 971, 559。

【0112】調製例2

アダマンタン 10ミリモル、NHPI 2ミリモル、バナジウムアセチルアセトナトV(AA)₃ 0.1ミリモル、酢酸25mlの混合物を、酸素雰囲気下、85℃で10時間攪拌したところ、アダマンタンの転化率99%で1-アダマンタノール(収率8%)、1,3-アダマンタンジオール(収率22%)、1,3,5-アダマンタントリオール(収率33%)および1,3,5,7-アダマンタンテトラオール(収率20%)が得られた。

【0113】調製例3

アダマンタン 10ミリモル、NHPI 0.8ミリモル、コバルト(II)アセチルアセトナトCo(AA)₂ 0.06ミリモル、酢酸25mlの混合物を、酸素雰

応混合液中には、アダマンタンジメタクリレート0.301g（収率99%）が生成していた。

【0125】実施例5

アダマンタンジオール 0.168g (1.00ミリモル)、ジ(2-ペンタメチルシクロペントジエニル)サマリウム [Cp*₂Sm (THF)₂] 0.045g (0.10ミリモル)、アクリル酸ビニル 0.216g (2.20ミリモル)、ジオキサン (2mL) の混合溶液を50℃で6時間攪拌した。ガスクロマトグラフィーによる分析の結果、反応混合液中には、アダマンタンジアクリレート0.271g (収率98%) が生成していた。

【0126】実施例6

アダマンタンジオール 0.168g (1.00ミリモル)、Cp*₂Sm (THF)₂ 0.045g (0.10ミリモル)、メタクリル酸ビニル 0.247g (2.20ミリモル)、ジオキサン (2mL) の混合溶液を50℃で6時間攪拌した。ガスクロマトグラフィーによる分析の結果、反応混合液中には、アダマンタンジメタクリレート0.295g (収率97%) が生成していた。

【0127】実施例7

アダマンタンジオール 0.168g (1.00ミリモル)、Cp*₂Sm (THF)₂ 0.045g (0.10ミリモル)、アクリル酸ビニル 0.247g (2.20ミリモル)、シクロヘキサンオキシム 0.023g (0.20ミリモル)、ジオキサン (2mL) の混合溶液を50℃で4時間攪拌した。ガスクロマトグラフィーによる分析の結果、反応混合液中には、アダマンタンジアクリレート0.271g (収率98%) が生成していた。

【0128】実施例8および9

実施例1のヨウ化サマリウムに代えて、サマリウムトリフラーート(III) 0.1ミリモル(実施例8)、スカンジウムトリフラーート(III) 0.1ミリモル(実

例9) を用いる以外、実施例1と同様にして反応させたところ、実施例1と同様の結果を得た(アダマンタンジアクリレート0.265g (収率96%))。

【0129】実施例10

アダマンタノール 1ミルモル、ヨウ化サマリウム 0.1ミリモル、アクリル酸ビニル 4.5ミリモルおよびジオキサン (2mL) を用いる以外、実施例1と同様にして反応させたところ、アダマンタンモノアクリレートが0.204g (収率99%，無色液体) で得られた。

【0130】実施例11

アダマンタンテトラオール 1ミルモル、ヨウ化サマリウム 0.1ミリモル、アクリル酸ビニル 4.5ミリモルおよびジオキサン (2mL) を用いる以外、実施例1と同様にして反応させたところ、アダマンタンテトラアクリレートが0.395g (収率95%，白色固体) で得られた。

【0131】そして、比較例1、2および4、実施例1～8および10で得られた反応混合物を、脱溶媒および脱反応剤のために減圧蒸留に供して目的化合物の収率を測定した。さらに、減圧蒸留による生成物をカラム分離

(カラム:ワコーベルC-300, 溶離溶媒:n-ヘキサン/酢酸エチル=8/2 (V/V)) に供し、精製した。さらに塩素を含有する比較例1、2および4のカラム分離後の精製物については、再結晶を2回行い、塩素含有量を10ppm以下とした。なお、カラム分離後の精製物の塩素含有量は、比較例1では700ppm、比較例2では850ppm、比較例4では930ppmであった。なお、実施例1～10で得られた生成物およびカラム分離後の精製物のハロゲン含有量は10ppm以下であるため、再結晶しなかった。反応および精製による目的化合物の収率(単離収率)を表1に示す。

【0132】

【表1】

表 2

	実施例10	実施例1	AMA-MMA	AMA-CR39	比較例5	比較例6
比重 (g/cm ³)	1.017	1.015	1.072	1.055	1.018	1.014
屈折率(nD20)	1.535	1.537	1.52	1.52	1.50	1.51
分散率 (%)	53.0	56.3	56.8	56.1	51.1	55.8
透過率 (%)	92	92	92	92	90	91
複屈折 (nm)	50>	50>	50>	50>	50<	50<
鉛筆硬度	4H	4H	3H	3H	4H	4H
吸水率 (%)	0.13	0.08	0.14	0.12	0.13	0.08
重合収縮率 (%)	7.7	8.1	10.5	9.0	7.7	8.1
熱変形温度(℃)	160	200<	136	124	160	200<
ガラス転移温度(℃)	178	200<	155	140	178	200<
色 数	5	3	10	8	66	52
Br含有量(ppm)	1>	1>	1>	1>	127	105

調製例 4

枝付きナスフラスコ (50 ml) を氷水に浸漬して、減圧し、ガスパック (1 L) から一酸化窒素をフラスコ内に導入するとともに、ガスパック (1 L) から酸素をフラスコ内に導入した。フラスコ内が赤褐色の気体で充満し、赤褐色の気体が沈殿するとともに N_2O_3 を主成分とする青色の液体が生成した。上記一酸化炭素の導入と酸素の導入とを繰返し、約 1.5 ml の青色液体を生成させ、液体窒素より凍結させた。

【0135】凍結した青色液体 1.8 g (N_2O_3 換算で 0.024 モル)、アダマンタン 1 ミリモル、N HPI 0.05 ミリモル、酢酸 5 ml を混合し、攪拌しながら温度 100 ℃で 10 時間反応させて、1-ニトロアダマンタン、1,3-ジニトロアダマンタンを得た。この 1-ニトロアダマンタン 10 ミリモル、N HPI 1 ミリモル、V (AA) 3 0.05 ミリモルを酢酸 25 ml 中に仕込み、酸素雰囲気下、75 ℃で 8 時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、1-ニトロアダマンタンの転化率 76 % で、1-ニトロ-3-アダマンタノール (収率 48 %)、1-ニトロ-3,5-アダマンタンジオール (収率 19 %)、1-ニトロ-3,5,7-アダマンタントリオール (収率 2 %) が生成していた。また、これらの生成物を質量分析により調べた。

(1) 1-ニトロ-3-アダマンタノール

淡黄色固体

マススペクトルデータ (フラグメント)

[M] + : 181、[M] - : 163 (-OH₂)、
[M] -- : 117 (-NO₂)

(2) 1-ニトロ-3,5-アダマンタンジオール

淡黄色固体

20 マススペクトルデータ (フラグメント)

[M] + : 197、[M] - : 179 (-OH₂)、
[M] -- : 133 (-NO₂)。

【0136】調製例 5

アダマンタン 10 ミリモル、N HPI 1 ミリモル、Co (AA) 2 0.005 ミリモルを酢酸 25 ml 中に仕込み、混合ガス (2 L の一酸化炭素と、0.5 L の酸素との混合ガス) を封入したガスパックを反応器へ接続し、60 ℃で 6 時間攪拌し、1-カルボキシアダマンタン (白色固体)、1,3-ジカルボキシアダマンタン (白色固体)を得た。この 1-カルボキシアダマンタン 10 ミリモル、N HPI 1 ミリモル、V (AA) 3 0.05 ミリモル、酢酸 25 ml の混合物を、酸素雰囲気下、75 ℃で 5 時間攪拌したところ、1-カルボキシアダマンタンの転化率 99 % で、1-カルボキシ-3-アダマンタノール (収率 56 %、白色固体)、1-カルボキシ-3,5-アダマンタンジオール (収率 28 %、淡黄色固体)、1-カルボキシ-4-アダマンタン (収率 4 %) を得た。

【0137】調製例 6

窒素雰囲気下、調製例 5 の方法で得られた 1-カルボキシ-3-アダマンタノール 10 ミリモルを DMF 10 ml に溶解し、塩化チオニル 15 ミリモルを 30 分かけて滴下し、滴下が終了する頃に還流が開始するよう昇温した。2 時間還流した後、冷却し、トリエチルアミン 20 ミリモルを加え、液温を 10 ℃以下に保ちつつ、メタノール 11 ミリモルを 30 分かけて滴下し、さらに 2 時間攪拌した。その結果、1-カルボキシ-3-アダマンタノールの転化率 99 % で、1-メトキシカルボニル-3-アダマンタノール (収率 95 %) が生成していた。

47

m^2) を封入したガスパックを反応器へ接続し、60℃で6時間攪拌したところ、1,3-アダマンタンジオールの転化率99%で、1-カルボキシ-3,5-アダマンタンジオール(収率80%)が得られた。

白色固体

マススペクトルデータ $[M]^+ : 212$
 $IR (cm^{-1}) : 3320, 1320, 1170$ 。

【0144】実施例12

アダマンタンジオールに代えて、調製例4の方法で得られた1-ニトロ-3-アダマンタノール 1.00ミリモルを用いると共に、アクリル酸イソプロペニルを1.10ミリモル用いた以外は、実施例2と同様にして反応を行ったところ、1-アクリロイルオキシ-3-ニトロアダマンタンが収率99%で得られた。

【0145】淡黄色固体

マススペクトルデータ $[M]^+ : 251$
 $IR (cm^{-1}) : 1730, 1560, 1450, 1120$ 。

【0146】実施例13

アダマンタンジオールに代えて、調製例4の方法で得られた1-ニトロ-3-アダマンタノール 1.00ミリモルを用いると共に、メタクリル酸イソプロペニルを1.10ミリモル用いた以外は、実施例4と同様にして反応を行ったところ、1-メタクリロイルオキシ-3-ニトロアダマンタンが収率99%で得られた。

淡黄色固体

マススペクトルデータ $[M]^+ : 265$
 $IR (cm^{-1}) : 1720, 1550, 1460, 1140$ 。

【0147】実施例14

アダマンタンジオールに代えて、調製例5の方法で得られた1-カルボキシ-3-アダマンタノール 1.00ミリモルを用いると共に、アクリル酸イソプロペニルを1.10ミリモル用いた以外は、実施例2と同様にして反応を行ったところ、1-アクリロイルオキシ-3-カルボキシアダマンタンが収率99%で得られた。

白色固体

マススペクトルデータ $[M]^+ : 250$
 $IR (cm^{-1}) : 3030, 1670, 1620, 1430$ 。

【0148】実施例15

アダマンタンジオールに代えて、調製例5の方法で得られた1-カルボキシ-3-アダマンタノール 1.00ミリモルを用いると共に、メタクリル酸イソプロペニルを1.10ミリモル用いた以外は、実施例4と同様にして反応を行ったところ、1-カルボキシ-3-メタクリロイルオキシアダマンタンが収率99%で得られた。

白色固体

マススペクトルデータ $[M]^+ : 264$
 $IR (cm^{-1}) : 3020, 1670, 1630, 1450$ 。

48

0。

【0149】実施例16

アダマンタンジオールに代えて、調製例6の方法で得られた1-メトキシカルボニル-3-アダマンタノール 1.00ミリモルを用いると共に、アクリル酸イソプロペニルを1.10ミリモル用いた以外は、実施例2と同様にして反応を行ったところ、1-アクリロイルオキシ-3-メトキシカルボニルアダマンタンが収率99%で得られた。

10 無色粘性液体

マススペクトルデータ $[M]^+ : 264$
 $IR (cm^{-1}) : 1620, 1440, 1240, 1030$ 。

【0150】実施例17

アダマンタンジオールに代えて、調製例6の方法で得られた1-メトキシカルボニル-3-アダマンタノール 1.00ミリモルを用いると共に、メタクリル酸イソプロペニルを1.10ミリモル用いた以外は、実施例4と同様にして反応を行ったところ、1-メタクリロイルオキシ-3-メトキシカルボニルアダマンタンが収率99%で得られた。

無色粘性液体

マススペクトルデータ $[M]^+ : 278$
 $IR (cm^{-1}) : 1620, 1460, 1240, 1010$ 。

【0151】実施例18

アクリル酸イソプロペニルを1.10ミリモル用いた以外は、実施例2と同様にして反応を行ったところ、1-アクリロイルオキシ-3-アダマンタノールが収率90%で得られた。

白色固体

マススペクトルデータ $[M]^+ : 222$
 $IR (cm^{-1}) : 3320, 1620, 1440, 1240$ 。

【0152】実施例19

メタクリル酸イソプロペニルを1.10ミリモル用いた以外は、実施例4と同様にして反応を行ったところ、1-メタクリロイルオキシ-3-アダマンタノールが収率90%で得られた。

40 白色固体

マススペクトルデータ $[M]^+ : 236$
 $IR (cm^{-1}) : 3310, 1620, 1450, 1220$ 。

【0153】実施例20

アダマンタンジオールに代えて、調製例7の方法で得られた1-アセチルオキシ-3-アダマンタノール 1.00ミリモルを用いると共に、アクリル酸イソプロペニルを1.10ミリモル用いた以外は、実施例2と同様にして反応を行ったところ、1-アセチルオキシ-3-アクリロイルオキシアダマンタンが収率99%で得られ

50

51

IR (cm⁻¹) : 1620, 1320, 1140。

【0162】実施例29

アダマンタンジオールに代えて、調製例10の方法で得られた1, 3, 5-アダマンタントリオール 1.00ミリモルを用いると共に、メタクリル酸イソプロペニルを1.10ミリモル用いた以外は、実施例4と同様にして反応を行ったところ、1-メタクリロイルオキシー3, 5-アダマンタンジオールが収率90%で得られた。

白色液体

マススペクトルデータ [M] + : 252

IR (cm⁻¹) : 3320, 1610, 1390, 1120。

【0163】実施例30

メタクリル酸イソプロペニルを2.20ミリモル使用した以外は、実施例29と同様の方法により反応を行ったところ、1, 3-ビス(メタクリロイルオキシ)-5-アダマンタノールが収率85%で得られた。

白色液体

マススペクトルデータ [M] + : 320

IR (cm⁻¹) : 3330, 1610, 1360, 1150。

【0164】実施例31

メタクリル酸イソプロペニルを3.30ミリモル使用した以外は、実施例29と同様の方法により反応を行ったところ、1, 3, 5-トリス(メタクリロイルオキシ)アダマンタンが収率95%で得られた。

白色液体

マススペクトルデータ [M] + : 388

IR (cm⁻¹) : 1640, 1470, 1320, 1140。

【0165】実施例32

アダマンタンジオールに代えて、調製例11の方法で得られた1-ニトロ-3, 5-アダマンタンジオール 1.00ミリモルを用いると共に、アクリル酸イソプロペニルを2.20ミリモル用いた以外は、実施例2と同様にして反応を行ったところ、1, 3-ビス(メタクリロイルオキシ)-5-ニトロアダマンタンが収率99%で得られた。

淡黄色固体

マススペクトルデータ [M] + : 321

IR (cm⁻¹) : 1560, 1460, 1360, 1140。

【0166】実施例33

アダマンタンジオールに代えて、調製例11の方法で得られた1-ニトロ-3, 5-アダマンタンジオール 1.00ミリモルを用いると共に、メタクリル酸イソプロペニルを2.20ミリモル用いた以外は、実施例4と同様にして反応を行ったところ、1, 3-ビス(メタクリロイルオキシ)-5-ニトロアダマンタンが収率99

52

%で得られた。

淡黄色固体

マススペクトルデータ [M] + : 349

IR (cm⁻¹) : 1570, 1440, 1360, 1120。

【0167】実施例34

アダマンタンジオールに代えて、調製例12の方法で得られた1-カルボキシ-3, 5-アダマンタンジオール 1.00ミリモルを用いると共に、アクリル酸イソプロペニルを2.20ミリモル用いた以外は、実施例2と同様にして反応を行ったところ、1, 3-ビス(メタクリロイルオキシ)-5-カルボキシアダマンタンが収率99%で得られた。

白色固体

マススペクトルデータ [M] + : 240

IR (cm⁻¹) : 3370, 1470, 1320, 1140。

【0168】実施例35

アダマンタンジオールに代えて、調製例12の方法で得られた1-カルボキシ-3, 5-アダマンタンジオール 1.00ミリモルを用いると共に、メタクリル酸イソプロペニルを2.20ミリモル用いた以外は、実施例4と同様にして反応を行ったところ、1, 3-ビス(メタクリロイルオキシ)-5-カルボキシアダマンタンが収率99%で得られた。

白色固体

マススペクトルデータ [M] + : 268

IR (cm⁻¹) : 3350, 1450, 1320, 1130。

【0169】実施例36

(1) アダマンタンに代えて、1, 3-ジカルボキシアダマンタンを用いると共に、調製例1と同様にして酸素雰囲気下で酸化したところ、転化率91%で、1, 3-ジカルボキシ-5-アダマンタノール(収率35%, 白色固体)と1, 3-ジカルボキシ-5, 7-ジヒドロキシアダマンタン(収率37%, 白色固体)とが得られた。

【0170】(2) 1, 3-ジカルボキシ-5-アダマンタノール(1.00ミリモル)、ヨウ化サマリウム(SmI₂)(0.10ミリモル)、アクリル酸イソプロペニル(2.20ミリモル)、ジオキサン(2mL)

の混合溶液を50℃で4時間攪拌した。ガスクロマトグラフィーによる分析の結果、反応混合液中には、1, 3-ジカルボキシ-5-アクリロイルオキシアダマンタン(収率82%, 白色固体)が生成していた。

マススペクトルデータ [M] + : 294, [M] - : 223, [M] -- : 178, [M] --- : 133

(3) 1, 3-ジカルボキシ-5-アダマンタノールに代えて、1, 3-ジカルボキシ-5, 7-ジヒドロキシアダマンタンを用いると共に、上記(2)と同様にして反応させたところ、1, 3-ジカルボキシ-5-アクリロ

%, 白色固体) が生成していた。

マススペクトルデータ $[M]^+ : 220$, $[M]^- : 149$

(4) 1-ヒドロキシアダマンタン-2-オンに代えて、1, 3-ジヒドロキシアダマンタン-4-オンを用いる以外、上記(2)と同様にして反応させたところ、1-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン-4-オン(収率87%, 白色固体)が生成していた。

マススペクトルデータ $[M]^+ : 236$, $[M]^- : 218$, $[M]^- : 147$ 。

【0177】実施例42

(1) アダマンタンに代えて、1, 3-ジメチルアダマンタンを用いる以外、調製例1と同様にして酸素雰囲気下で酸化したところ、転化率99%で、1, 3-ジメチル-5, 7-ジヒドロキシアダマンタン(収率44%, 白色固体)と1, 3-ジメチル-5-ヒドロキシアダマンタン(収率34%, 白色固体)とが得られた。

(2) 1, 3-ジカルボキシ-5-アダマンタノールに代えて、1, 3-ジメチル-5, 7-ジヒドロキシアダマンタンを用いる以外、実施例36のステップ(2)と同様にして反応させたところ、1, 3-ジメチル-5-ヒドロキシ-7-アクリロイルオキシアダマンタン(収率87%, 白色固体)が得られた。

マススペクトルデータ $[M]^+ : 250$, $[M]^- : 232$, $[M]^- : 161$, $[M]^- : 146$

(3) 1, 3-ジメチル-5, 7-ジヒドロキシアダマンタンに代えて、1, 3-ジメチル-5-ヒドロキシアダマンタンを用いる以外、上記(2)と同様にして反応*

させたところ、1, 3-ジメチル-5-アクリロイルオキシアダマンタン(収率96%, 無色液体)が生成していた。

マススペクトルデータ $[M]^+ : 234$, $[M]^- : 163$, $[M]^- : 148$, $[M]^- : 133$ 。

【0178】実施例43

(1) アダマンタンに代えて、1-メトキシカルボニルアダマンタンを用いる以外、調製例1と同様にして酸素雰囲気下で酸化したところ、転化率91%で、1-メトキシカルボニル-3-ヒドロキシアダマンタン(収率42%)と1-メトキシカルボニル-3, 5-ヒドロキシアダマンタン(収率33%)とが得られた。

(2) 1, 3-ジカルボキシ-5-アダマンタノールに代えて、1-メトキシカルボニル-3-ヒドロキシアダマンタンを用いる以外、実施例36のステップ(2)と同様にして反応させたところ、1-メトキシカルボニル-3-アクリロイルオキシアダマンタン(収率87%, 白色固体)が得られた。

マススペクトルデータ $[M]^+ : 267$, $[M]^- : 193$, $[M]^- : 148$

(3) 1-メトキシカルボニル-3-ヒドロキシアダマンタンに代えて、1-メトキシカルボニル-3, 5-ヒドロキシアダマンタンを用いる以外、上記(2)と同様にして反応させたところ、1-メトキシカルボニル-3-ヒドロキシ-5-アクリロイルオキシアダマンタン(収率84%, 白色固体)が生成していた。

マススペクトルデータ $[M]^+ : 280$, $[M]^- : 262$, $[M]^- : 191$, $[M]^- : 146$

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	F I
B 0 1 J	31/22	$B 0 1 J$ 31/22
	31/26	31/26
C 0 7 C	67/03	$C 0 7 C$ 67/03
	69/757	69/757
	201/08	201/08
	205/18	205/18
	231/12	231/12
	233/23	233/23
C 0 8 F	20/00	$C 0 8 F$ 20/00
	38/00	38/00
// C 0 7 B	61/00	$C 0 7 B$ 61/00
	3 0 0	3 0 0